

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261447

(P2001-261447A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\*(参考)

C 0 4 B 35/599

C 0 4 B 35/58

3 0 2 C 4 G 0 0 1

3 0 2 N

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-81828(P2000-81828)

(22) 出願日 平成12年3月17日(2000.3.17)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 三友 霞

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術

庁無機材質研究所内

(72) 発明者 王 彰盟

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術

庁無機材質研究所内

(72) 発明者 広崎 尚登

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術

庁無機材質研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイアロン焼結体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 Ceで安定化された $\alpha$ -サイアロン以外には $\beta$ -サイアロンおよび粒界のガラス相のみから構成される高硬度で耐摩耗性に優れたサイアロン焼結体の製造法の開発。

【構成】  $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ がモル比で3~12 : 4~6 : 0~0.5 : 1の範囲内である $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ 系の混合粉末に、予め合成した $\alpha$ -サイアロン粉末を0.2~30重量%を添加した後、プラズマ焼結、ホットプレス、常圧焼結またはガス圧焼結等の種々の焼結法で焼結してCe- $\alpha$ -サイアロンを含む硬度170GPa以上の高硬度なサイアロン焼結体を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系の混合粉末に、 $\alpha$ -サイアロン粉末を0.2~30重量%を加え、窒素雰囲気中において1650~2000℃で焼結することによりCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンを含有するサイアロン焼結体の製造法。

【請求項2】 原料粉末中の窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ ):アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )がモル比で3~12:4~6:0~0.5:1の範囲内である請求項1記載のサイアロン焼結体の製造法。

【請求項3】 Ceで安定化された $\alpha$ -サイアロン以外の物質が $\beta$ -サイアロンおよび粒界のガラス相からなる請求項1記載のサイアロン焼結体の製造法。

【請求項4】 ブラズマ焼結炉を用い、1気圧以下の窒素中で1500~1850℃において1~60分間焼結する請求項1記載のサイアロン焼結体の製造法。

【請求項5】 1気圧の窒素中で1650~1850℃で常圧焼結またはホットプレス焼結する請求項1記載のサイアロン焼結体の製造法。

【請求項6】 加圧窒素下で焼結する際に、2気圧下で1650~1750℃、5気圧の窒素中で1750~1850℃、10気圧の窒素中で1850~2000℃の温度範囲においてガス圧焼結する請求項1記載のサイアロン焼結体の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、自動車エンジン、化学プラント、切削工具、精密機械等の分野において利用されるサイアロン焼結体の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】サイアロンは、窒化ケイ素の固溶体であり、耐摩耗性や耐食性に優れた材料である。特に、 $\alpha$ -型窒化ケイ素の固溶体である $\alpha$ -サイアロンは硬度が高く耐摩耗性材料として優れている。 $\alpha$ -型窒化ケイ素に固溶してその構造を安定化する金属は、Li, Mg, Ca, Y, ランタニド金属(LaとCeを除く)が知られ、 $\alpha$ -型窒化ケイ素の単位格子内に2個存在する大きな空孔の一部に侵入型固溶する。

【0003】Yを固溶した $\alpha$ -サイアロンは最も多く研究され、本特許出願の発明者の一人(三友)等の発明(特許1628374号)はすでに実用化されている。その後、LaまたはCeは、上記の既知の金属と同時に添加するとその一部が固溶する事実が報告されている。たとえば、CeをYと同時に添加すると、そのYとCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンが得られる(Journal of European Ceramic Society, 8巻、3-9頁(1991))。ただし、この材料の硬度は報告されていない。

【0004】 $\alpha$ -サイアロンの格子寸法は、固溶によ

て大きな変化はないので、イオン半径の大きな金属ほど原子密度が大きくなり高硬度であると予想される。したがって、LaやCe単独で安定化された $\alpha$ -サイアロンを合成する目的で研究が進められて来た。最近になって、高温から急冷するとCeで安定化された $\alpha$ -サイアロン(Ce- $\alpha$ -サイアロン)が合成できることが報告された(Journal of Materials Science Letters, 15巻、1435-1438頁(1996))。しかし、Ce- $\alpha$ -サイアロンの含有率は20%程度であり、残りの大部分は $\beta$ -サイアロンであり、一部はAlNのポリタイプである21Rであった。

【0005】このように、LaまたはCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンを主成分として高硬度である焼結体は合成されていない。また、従来技術では、 $\alpha$ -サイアロンの合成は高温で行われ、21Rのように耐酸化性の低い副生成物が混入することは避けられなかった。

【0006】 $\alpha$ -サイアロンは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -金属酸化物系の所定の割合の混合粉末を窒素雰囲気中で高温に加熱し、焼結と同時に固溶反応を起こさせて焼結体が製造される。CeO<sub>2</sub>を酸化物として使用した場合には、通常の焼結法では $\alpha$ -サイアロンが合成できない。また、高温から急冷してもCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンを主成分とする焼結体は合成できない。うえ、21Rポリタイプの共存は避けられない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、Ceで安定化された $\alpha$ -サイアロン以外には $\beta$ -サイアロンおよび粒界のガラス相のみから構成される高硬度で耐摩耗性に優れたサイアロン焼結体の製造法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者等は、Ce- $\alpha$ -サイアロンの反応過程を検討し、固溶体の生成が核形成段階に大きく依存することを見出した。すなわち、従来の焼結法で合成できなかったのは、前記固溶体が熱力学的に安定でないためでなく、核形成の駆動力が十分でなかったためであることを明確にした。そして、所定の割合の $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系の原料粉末に予め合成した $\alpha$ -サイアロン粉末を粒成長の核として添加するとCe- $\alpha$ -サイアロンが成長するため、目的のサイアロン焼結体が製造できた。

【0009】本発明は、Ce- $\alpha$ -サイアロンに相当する原料粉末に $\alpha$ -サイアロン粉末を核として添加し、高温で焼結することによりCe- $\alpha$ -サイアロンを含有するサイアロン焼結体を製造するものである。

【0010】すなわち、本発明は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系の混合粉末に、 $\alpha$ -サイアロン粉末を0.2~30重量%を加え、窒素雰囲気中において1650~2000℃で焼結することによりCeで安定

化された $\alpha$ -サイアロンを含有するサイアロン焼結体の製造法である。

【0011】また、本発明は、原料粉末中の窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ ):アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )がモル比で3~12:4~6:0~0.5:1の範囲内である上記のサイアロン焼結体の製造法である。

【0012】また、本発明は、Ceで安定化された $\alpha$ -サイアロン以外の物質が $\beta$ -サイアロンおよび粒界のガラス相からなる上記のサイアロン焼結体の製造法であ

る。

【0013】また、本発明は、ブラズマ焼結炉を用い、1気圧以下の窒素中で1500~1850℃において1~60分間焼結する上記のサイアロン焼結体の製造法である。

【0014】また、本発明は、1気圧の窒素中で1650~1850℃で常圧焼結またはホットプレス焼結する上記のサイアロン焼結体の製造法である。

【0015】また、本発明は、加圧窒素下で焼結する際に、2気圧下で1650~1750℃、5気圧の窒素中で1750~1850℃、10気圧の窒素中で1850~2000℃の温度範囲においてガス圧焼結する上記のサイアロン焼結体の製造法である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に述べる。原料粉末は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系とする。 $\text{CeO}_2$ は高温で熱分解し、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ となり、他の3価のランタニド金属と同様に、ある組成範囲内で固溶体を形成することができる。その組成範囲は、モル比でそれぞれ3~12:4~6:0~0.5:1とする。この組成比の範囲外では、焼結体内に $\alpha$ -サイアロンは生成せず、 $\beta$ -サイアロンまたは $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ が主成分の焼結体となる。

【0017】さらに、原料を上記組成範囲内に制御して高温焼結しても $\alpha$ -サイアロンは生成しない。 $\text{Ce}-\alpha$ -サイアロンが生成しないのは、 $\text{Ce}^{3+}$ イオンの半径が大きすぎるためその構造が不安定であると考えられて来た。そこで、予め合成した $\alpha$ -サイアロンを0.2~30重量%添加するとCeが固溶した $\alpha$ -サイアロンがその上に成長する。

【0018】本発明で明らかにしたように、核形成のために大きな活性化エネルギーが必要であり、核形成段階が律速であったために生成できなかったものと考えられる。核は $\alpha$ -サイアロンであればよい。添加する $\alpha$ -サイアロンが0.2重量%以下では添加の効果がなく、30重量%以上では製品が高価となる。望ましい量は3~10重量%である。

【0019】 $\text{Ce}-\alpha$ -サイアロンは高硬度と予想されるので、焼結体内の含有率は高いほど望ましい。しかし、現状では結晶相として $\alpha$ -サイアロンのみの焼結体

は得られない。残りは $\beta$ -サイアロンおよび粒界に残存するガラス相となる。従来の報告のように、高温焼結で熱分解が進むと、 $\alpha$ -サイアロンや $\beta$ -サイアロンのみでなく耐酸化性や耐摩耗性の劣る21R等のポリタイプが副生する。この21Rの生成を抑制するには、焼結過程で熱分解が進行するのを抑制するため十分な窒素ガス圧下で加熱する必要がある。

【0020】焼結法は、焼結および反応が十分進行し、かつ21Rの生成が抑制できればよいが、ブラズマ焼結、ホットプレス、常圧焼結、ガス圧焼結が適当である。ブラズマ焼結は急速加熱が可能なので、比較的低温・短時間の焼結で高密度化できる。ブラズマ焼結は、1気圧以下の窒素中で1500~1850℃、好ましくは1600~1850℃に1~60分焼結するが、低温ほど長時間加熱する必要がある。1600~1700℃では45~60分、1700~1800℃では10~30分、1850℃では1~10分程度である。

【0021】ホットプレスや常圧焼結法では、1気圧の窒素中で1650~1850℃で焼結する。ガス圧焼結では、高温で焼結するほど雰囲気窒素圧を高圧にする必要がある。2気圧の窒素中で1650~1750℃、5気圧の窒素中で1750~1850℃、10気圧の窒素中で1850~2000℃の温度範囲が望ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げてさらに具体的に本発明を説明する。

実施例1~3

市販されている $\beta$ 型微粉末(電気化学製、SN-P21FC)から沈降法および遠心分級により平均粒径0.25ミクロンの微粉を分離した。この粉末13モルに窒化アルミニウム9モルと酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )2モルを加えた。さらに、この粉末に表1に示す各実施例ごとの量のY- $\alpha$ -サイアロン粉末(宇部興産製、SN-SY5)を添加し、ヘキサンを溶媒として分散した後、窒化ケイ素製の遊星型ボールミルで2時間混合した。

【0023】混合物を乾燥後、黒鉛型の内部にBNを塗布し、上下にカーボン膜つけ300気圧のプレス圧下において、1気圧の窒素中で放電ブラズマを発生させて加熱焼結した。加熱および冷却速度は約300℃/分であった。

【0024】焼結体の相対密度は99%以上であった。焼結体内の結晶相は粉碎した試料をX線回折で調べ、すべて $\alpha$ -サイアロンや $\beta$ -サイアロンのみであることを確認した。硬度は、ダイヤモンド(ピッカース)圧子を1kgの荷重で押し込んで測定した。結果は、表1に示すように、すべて窒化ケイ素系材料の15~16GPaより高い値が得られた。

【0025】

【表1】

実施例	焼結条件			焼結体の特性	
	$\alpha$ 粉末添加量 (重量%)	温度 (°C)	時間 (分)	$\alpha$ 率 (重量%)	硬度 (GPa)
1	3	1700	45	44	1.9
2	5	1750	30	60	2.0
3	20	1800	15	83	2.2

【0026】実施例4～6  
市販されている $\alpha$ 型微粉末（宇部興産製、SN-E10）、実施例1に使用した窒化アルミニウムと酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）およびアルミナ（住友化学製、AKP-20）を所定比に混合した。さらに、この粉末に所定量のY- $\alpha$ -サイアロン（宇部興産製、SN-SY5）\*

10\*を添加し、ヘキサンを溶媒として分散した後、窒化ケイ素製の遊星型ボールミルで2時間混合した。混合物を乾燥後、表2に示す焼結法で処理した。

【0027】

【表2】

実施例	焼結法	焼結条件		原料組成 (モル)
		温度 (°C)	時間 (分)	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$
4	ホットプレス	1800	30	17/9/0.1/2
5	常圧焼結	1750	60	15/8.8/0.3/2
6	ガス圧焼結	1950	30	10/9/0/2

【0028】ホットプレス法ではBNを塗布した黒鉛型に充填し、200気圧のプレス圧を加えた。雰囲気は窒素圧、ホットプレスおよび常圧焼結では1気圧、ガス圧焼結では10気圧とした。加熱速度は30°C/分であった。焼結法および焼結条件は表2に示した。結果は表※

※3に示すように、高硬度のCe- $\alpha$ -サイアロンが得られた。

【0029】

【表3】

実施例	焼結結果		焼結体の特性	
	$\alpha$ 粉末添加量 (重量%)	相対密度 (%)	$\alpha$ 率 (重量%)	硬度 (GPa)
4	1	99.8	55	2.0
5	3	97.2	63	1.9
6	5	98.5	72	2.1

【0030】比較例

実施例1および4の原料粉末に $\alpha$ -サイアロン粉末を添加せず、実施例1と同じ条件でプラズマ焼結すると、相対密度が99%以上の焼結体となった。X線回折で結晶

組成を調べると、 $\beta$ -サイアロンのみであった。このように、核となる $\alpha$ -サイアロンを添加しないとCe- $\alpha$ -サイアロンは全く生成しなかった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年6月7日(2000. 6. 7)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  系の混合粉末に、 $\alpha$ -サイアロン粉末を0.2～30重量%を加え、窒素雰囲気中において焼結することを特徴とするCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンを含有するサイアロン焼結体の製造法。

\*

## \*【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】すなわち、本発明は、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  系の混合粉末に、 $\alpha$ -サイアロン粉末を0.2～30重量%を加え、窒素雰囲気中において1500～2000℃で焼結することによりCeで安定化された $\alpha$ -サイアロンを含有するサイアロン焼結体の製造法である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA11 BA32 BA36 BA52

BB52 BC12 BC42 BC55 BC56

BC63 BD12 BD18 BD37 BE02